

ASOCIACIÓN DEL POLÍMERO ANFIFÍLICO MYRJ 59 Y SU EFECTO SOBRE LAS PROPIEDADES DE ESPUMAS ACUOSAS

A. –E. Cervantes Martínez¹, R. López Esparza², H. Acuña Campa², A. D. Maldonado Arce^{2*}

1Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Apdo. Postal ,83000 Hermosillo, Sonora. aecervm@fisica.uson.mx

*2*Departamento de Física, Universidad de Sonora, Apdo. Postal ,83000 Hermosillo, Sonora. maldona@fisica.uson.mx.*

Resumen – En este trabajo estudiamos las propiedades asociativas del polímero Myrj 59, así como su efecto sobre espumas acuosas estabilizadas por el tensoactivo SDS. El polímero posee propiedades anfifílicas. Es conocido que la familia de polímeros Myrj forma agregados en solución acuosa pero no existen reportes del proceso de agregación.

Nuestros resultados muestran que el Myrj 59 actúa como controlador de la espumabilidad de soluciones de SDS. A Bajas concentraciones de Myrj 59, se incrementa la capacidad espumante del SDS debido a la adsorción del polímero a la interface agua-aire. Sin embargo, altas concentraciones de polímero reducen la espumabilidad del sistema debido a la formación de agregados mixtos tensoactivo-polímero en el volumen. Estos efectos dieron lugar a la necesidad de conocer el proceso de agregación del Myrj 59 en ausencia de SDS.

Se realizaron experimentos de dispersión estática y dinámica de luz para caracterizar los agregados del Myrj 59 en agua. Se demuestra que el polímero forma agregados para concentraciones $C_{\text{Myrj 59}} > 0.3 \text{ mM}$. La distribución de tamaños de los agregados cambia conforme aumenta la concentración de polímero. El tamaño promedio de los agregados aumenta desde 59 nm para concentraciones bajas de polímero hasta 198 nm para concentraciones altas.

Introducción

Para los sistemas mixtos tensoactivo-polímero se han reportado muchas aplicaciones [1]. Se trata de fluidos que adquieren al mismo tiempo algunas de las propiedades de las dos componentes: el tensoactivo proporciona un carácter detergente, emulsificante o espumante, mientras que el polímero controla la viscosidad o se adhiere y protege interfaces.

En un trabajo previo hemos estudiado el efecto del polímero anfifílico Myrj 59 sobre las propiedades de las espumas acuosas estabilizadas con el tensoactivo dodecil sulfato de sodio o SDS [2]. Una espuma es un sistema formado por burbujas de aire estabilizadas por el tensoactivo en una matriz líquida [3]. Por su naturaleza, las espumas reciben múltiples aplicaciones en diferentes productos: alimentos, extinguidores, aislantes térmicos y acústicos, etc. Debido a su importancia, un campo de investigación muy importante es el estudio de las propiedades fisicoquímicas de espumas líquidas, así como de nuevos métodos para controlarlas.

En nuestro caso, se utilizó el Myrj 59 por su naturaleza anfifílica: posee a la vez un segmento hidrofílico y una cadena hidrofóbica, con lo cual es susceptible de adsorberse en superficies y modificar las propiedades de la interface agua-aire, efecto necesario para controlar las características de espumas.

Los experimentos de espumabilidad mostraron que dicho polímero controla la cantidad de espuma de una solución de SDS, debido a su ubicación en el sistema [2]. Bajas concentraciones de polímero incrementan la espumabilidad (figura 1), debido a la adsorción del mismo a la interface agua-aire, lo cual incrementa la estabilidad de las burbujas. Dicha adsorción ha sido corroborada mediante mediciones de la tensión superficial de soluciones acuosas de SDS y Myrj 59, propiedad que disminuye en este intervalo de concentraciones

de polímero. En cambio, concentraciones altas de polímero reducen drásticamente la espumabilidad (figura 1). Los experimentos de tensión superficial y conductividad eléctrica sugieren que esta reducción se debe a la formación de agregados mixtos tensoactivo-polímero en todo el volumen de las muestras, los cuales reducen el material disponible en la interface para la estabilización de la espuma.

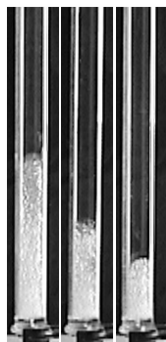


Figura 1 – Espumabilidad de una solución 25 mM de SDS con diferentes concentraciones de polímero: 0.0008 mM (izquierda), 0.31 mM (centro) y 3 mM (derecha). Nótese cómo el polímero controla la espumabilidad de la solución.

Por esta razón, en este trabajo nos proponemos estudiar el proceso de agregación de las moléculas de Myrj 59 cuando se solubilizan en agua, para correlacionar dichos resultados con el efecto del polímero sobre la espumabilidad de las soluciones del tensoactivo SDS. Para ello se realizaron experimentos de dispersión estática y dinámica de luz con el objetivo de caracterizar la distribución de tamaños de los agregados, así como su coeficiente de difusión, en función de la concentración de polímero.

Sección Experimental y Fundamento Teórico

Es dodecil sulfato de sodio (SDS) fue adquirido en Sigma Aldrich; se trata de un tensoactivo aniónico de peso molecular 288.4 gr/mol y cuya cadena hidrofóbica está formada por 12 átomos de carbono. El polímero Myrj 59 fue adquirido en Sigma Aldrich. Su estructura consta de un segmento hidrofílico formado por 100 monómeros de polietilenglicol (PEG) más un segmento hidrofóbico constituido de una cadena hidrocarbonada con 18 átomos de carbono; su peso molecular es 4684 gr/mol. En la elaboración de todas las muestras se utilizó agua ultrapura tipo Milli-Q (resistividad > 18 MΩ/cm).

La espumabilidad de soluciones mixtas SDS-Myrj 59 fue estudiada mediante el método de burbujeo [4]. En tubos cilíndricos de acrílico transparente se vertieron 10 ml de soluciones 25 mM de SDS con concentraciones de Myrj 59 en el intervalo $0 < C_{\text{Myrj 59}} < 10$ mM. A dichas muestras se inyectó aire a través de un capilar a razón de 80 cm³/seg. La altura de la espuma formada se grabó mediante una cámara de video, reportándose el valor obtenido después de 2 minutos de flujo de aire.

El proceso de agregación del Myrj 59 en agua se siguió mediante dispersión de luz estática y dinámica [5]. Una fuente de luz laser se hizo incidir sobre la muestra colocada en tubos de cuarzo. Mediante un correlador ALV-5000 se determinó la función de correlación de intensidades en función del tiempo t para cada muestra. A partir de dicha función se

determinó la distribución de tamaños de los agregados. Ajustando la función de correlación a exponenciales simples, $F(t) = Ae^{-q^2Dt}$ [5], se determinó el coeficiente de difusión D de los agregados. En esta ecuación $q \equiv \frac{4\pi}{n\lambda} \text{Sen}\left(\frac{\theta}{2}\right)$ es el número de onda. n es el índice de refracción del medio, λ la longitud de onda de la luz y θ el ángulo de dispersión

Resultados y Discusión

En la figura 1 se muestran tres espumas preparadas a partir de soluciones de SDS ($C_{\text{SDS}} = 25 \text{ mM}$) con diferentes concentraciones de Myrj 59. La foto de la izquierda muestra la espuma generada con concentraciones bajas de polímero ($C_{\text{Myrj 59}} = 0.0008 \text{ mM}$); la foto central corresponde a concentraciones intermedias ($C_{\text{Myrj 59}} = 0.31 \text{ mM}$); y la de la derecha corresponde a concentraciones altas de polímero ($C_{\text{Myrj 59}} = 3 \text{ mM}$). En la figura, es notorio el efecto del Myrj 59 sobre la espumabilidad de la solución de SDS. De hecho, las concentraciones más bajas de Myrj 59 incrementan la espumabilidad del sistema. De acuerdo a experimentos previos [3], esto se debe a la adsorción del polímero a la interface agua-aire, lo cual trae como consecuencia una disminución de la tensión superficial y por lo tanto una mayor estabilidad de las burbujas que forman la espuma. Por otra parte, en la figura 1 se aprecia que altas concentraciones de polímero hacen que la espumabilidad del sistema decrezca. Dado que a estas concentraciones la tensión superficial se incrementa y la conductividad eléctrica del sistema aumenta [3], este efecto fue interpretado como producto de la formación de agregados SDS-Myrj 59 en el volumen de la solución. De esta manera hay menos material disponible para la estabilización de las burbujas y la espumabilidad disminuye.

La formación de complejos tensoactivo-polímero, puede estar precedida o influida por la formación de agregados del polímero mismo. Esto es posible dado que el Myrj 59 es un polímero que posee segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos y por lo tanto es susceptible de asociarse para formar estructuras complejas. Esta posible asociación se estudió mediante experimentos de dispersión de luz para muestras con concentraciones de polímero similares a las que producen cambios en la espumabilidad de soluciones de SDS.

Las muestras con concentraciones más bajas en polímero ($C_{\text{Myrj 59}} < 0.35 \text{ mM}$) no presentaron una señal estable de luz dispersada. Para concentraciones mayores que ese valor ($C_{\text{Myrj 59}} > 0.35 \text{ mM}$), existe una señal de luz dispersada, debida a los agregados presentes en la solución. Las funciones de correlación de intensidades ($g^{(2)} - 1$), algunas de las cuales se presentan en la figura 2 son unimodales. Como se aprecia en la figura, los tiempos de decaimiento varían con la concentración, lo cual significa que el radio efectivo de los agregados varía. El decaimiento toma más tiempo para concentraciones altas, lo cual significa que la dinámica de los agregados en estas concentraciones es más lenta. A partir de las funciones de correlación, se determinó la distribución de tiempos de decaimiento y tamaño de los agregados presentes en el sistema. En la figura 3 se muestran algunos de los resultados. Como se puede apreciar, en la muestra menos concentrada el tamaño promedio de los agregados es del orden de 59 nm (máximo de la distribución), aunque con un cierto grado de polidispersidad (ancho de la distribución). La distribución de tamaños cambia apreciablemente con el aumento de la concentración de polímero: a mayores concentraciones aumenta el tamaño promedio de los agregados, llegando a un tamaño

máximo del orden de 300 nm en la muestra más concentrada. El índice de polidispersidad obtenido por el método de cumulantes [5] es siempre menor que 0.5.

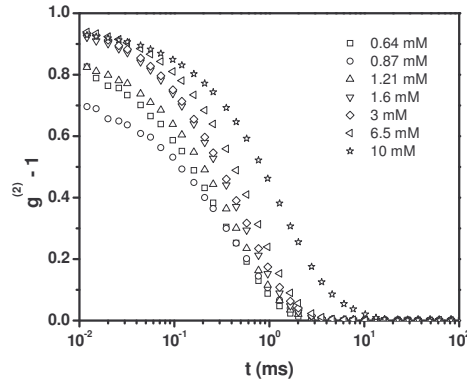


Figura 2 – Funciones de correlación de intensidades para diferentes concentraciones de Myrj 59 en agua. Las gráficas corresponden a mediciones hechas a un ángulo de dispersión de 90° . Nótese el aumento en los tiempos de decaimiento conforme se incrementa la concentración de polímero.

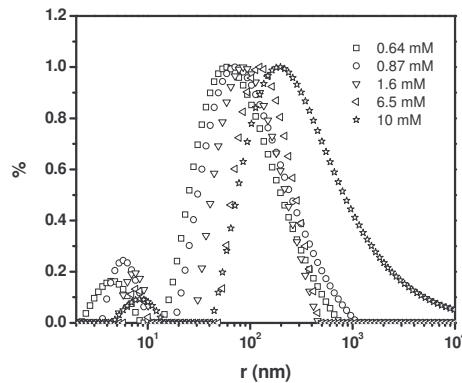


Figura 3 – Distribución de tamaños de los agregados para diferentes concentraciones de Myrj 59. Las gráficas corresponden a mediciones hechas a 90° . Nótese que conforme se aumenta la concentración de polímero, el máximo de la distribución se recorre hacia tamaños grandes.

Ajustando las funciones de correlación a funciones exponenciales simples se determinaron los tiempos característicos de decaimiento τ . Las gráficas de $\frac{1}{\tau}$ en función de q^2 fueron siempre lineales, indicando que el comportamiento del sistema es difusivo [5]. De la pendiente de las rectas se obtuvieron los coeficientes de difusión de los agregados. En la figura 4 se muestra la variación del coeficiente de difusión de los agregados en función de la concentración de polímero. En todo el intervalo de concentraciones, D disminuye, lo cual significa que la movilidad de los agregados disminuye conforme aumenta la concentración de polímero. Esto puede ser debido a un aumento en el tamaño de los agregados o a un incremento en la fricción efectiva del medio. La extrapolación del coeficiente de difusión colectivo a dilución infinita permite obtener un radio hidrodinámico del orden de 80 nm.

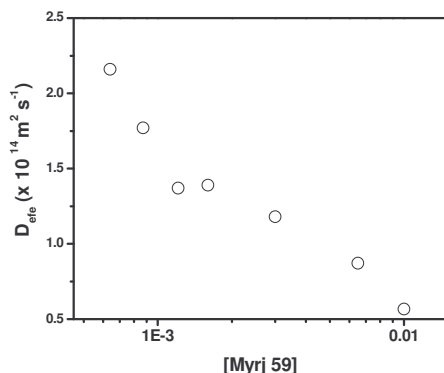


Figura 4 – Variación del coeficiente de difusión de los agregados del Myrj 59 en agua, en función de la concentración de polímero. Nótese la escala logarítmica en el eje horizontal.

Cabe señalar que la muestra más concentrada estudiada ($C_{\text{Myrj } 59} = 10 \text{ mM}$) presenta características físicas interesantes. A simple vista su aspecto es blancuzco, lo cual significa que dispersa mucha luz debido al gran tamaño de sus agregados. Sorprendentemente, cuando dicha muestra se observa entre polarizadores cruzados, presenta el fenómeno de birrefringencia, señal de ordenamiento a lo largo de un eje preferencial.

Conclusiones

En este trabajo hemos estudiado mediante experimentos de dispersión de luz la agregación del polímero anfifílico Myrj 59 en agua. Nuestros resultados permiten concluir que para concentraciones $0.35 \text{ mM} < C_{\text{Myrj } 59} < 10 \text{ mM}$, el polímero forma agregados de tamaño promedio 59 nm para la concentración más baja. La distribución de tamaños se recorre hacia valores altos cuando aumenta la concentración de polímero. El tamaño promedio es de 300 nm para la concentración más alta. Tales agregados pueden ser los responsables de las variaciones observadas en la espumabilidad de soluciones SDS-Myrj 59. Experimentos complementarios en curso nos permitirán caracterizar más completamente el proceso de agregación.

Referencias

1. Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B. y Lindman, B., *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, Wiley, New York, 2003.
2. Cervantes Martínez, A. E. y Maldonado, A., enviado a *J Phys: Condensed Matter*.
3. Weaire, D. y Hutzler, S., *The Physics of Foams*, Oxford University Press, New York, 1999.
4. Patist, A., Axelberd, T. y Shah, D. O., *J. Colloid Interface Sci.* **208**, 259, 1998.
5. Berne, B. J. y Pecora, R., *Dynamic Light Scattering with applications to Chemistry, Biology and Physics*, Wiley, New York, 1976.

Agradecimientos

El presente trabajo recibió financiamiento parcial de la Universidad de Sonora (proyecto DCEN “Propiedades Coloidales de Soluciones de Polímeros Asociativos”). A. E. C. M. agradece una beca de doctorado otorgada por Conacyt.